

PAT-NO: JP409175853A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09175853 A
TITLE: LOW-TEMPERATURE-BAKED CERAMIC COMPOSITION
PUBN-DATE: July 8, 1997

INVENTOR-INFORMATION:
NAME
TERASHI, YOSHITAKE

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME COUNTRY
KYOCERA CORP N/A

APPL-NO: JP07337495

APPL-DATE: December 25, 1995

INT-CL (IPC): C04B035/16; C04B035/495 , H01B003/08 , H05K001/03

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition for use at high frequencies, having mechanical strengths sufficient as a multilayered circuit board, low in dielectric constant over high-frequency range, also low in dielectric loss tangent, and sinterable at temperatures of as low as 800-1000°C enabling multilayer formation with gold(Au), silver(Ag) and/or copper(Cu) served as wiring metallic conductor.

SOLUTION: This low-temperature-baked ceramic composition is obtained by molding a mixed powder comprising 80-99.9wt.% of glass composed of SiO<SB>2</SB>, Al<SB>2</SB>O<SB>3</SB>, MgO, ZnO and B<SB>2</SB>O<SB>3</SB>, 0.1-20wt.% of cordierite followed by baking the mixed powder at 800-1000°C in a nonoxidative atmosphere such as nitrogen or argon gas. This ceramic

composition is composed of cordierite crystal phase 1, gahnite crystal phase 2, and glass phase 3.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-175853

(43)公開日 平成9年(1997)7月8日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/16			C 0 4 B 35/16	Z
35/495			H 0 1 B 3/08	A
H 0 1 B 3/08		7511-4E	H 0 5 K 1/03	6 1 0 D
H 0 5 K 1/03	6 1 0		C 0 4 B 35/00	J

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平7-337495

(22)出願日 平成7年(1995)12月25日

(71)出願人 000006633
京セラ株式会社
京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

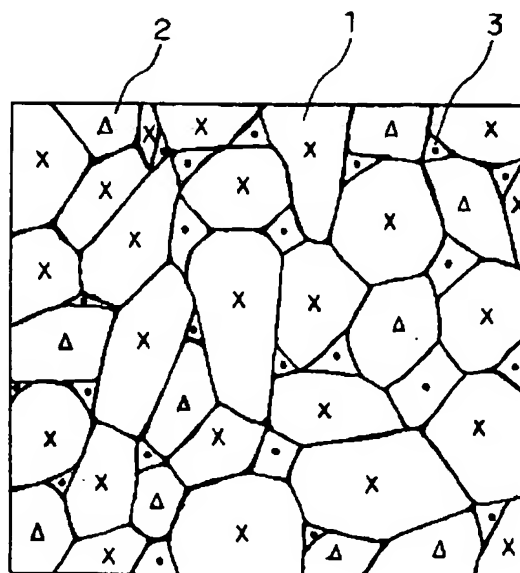
(72)発明者 寺師 吉健
鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】 低温焼成磁器組成物

(57)【要約】

【課題】高周波用の回路基板として要求される低い誘電率、低い誘電正接、及び高い機械的強度等の諸特性が満足されない。

【解決手段】 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZnO 及び B_2O_3 から成るガラスを80～99.9重量%と、コーディエライトを全量中0.1～20重量%の割合となるように混合した混合粉末を成形後、非酸化性雰囲気中、800～1000℃の温度で焼成し、コーディエライト結晶相1と、ガーナイト結晶相2、及びガラス相3を含む低温焼成磁器組成物を得る。



X コーディエライト結晶相
Δ ガーナイト結晶相
• ガラス相

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくともシリカ(SiO_2)、アルミナ(Al_2O_3)、マグネシア(MgO)、酸化亜鉛(ZnO)及び酸化硼素(B_2O_3)を含むガラスを80～99.9重量%と、コーディエライト($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$)を0.1～20重量%の割合で含む混合粉末から成る成形体を、窒素(N_2)、アルゴン(Ar)等の非酸化性雰囲気中、800～1000℃の温度で焼成して得られる焼結体が、コーディエライト結晶相と、ガーナイト結晶相と、ガラス相とを含むことを特徴とする低温焼成磁器組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多層回路基板用の低温焼成磁器組成物に関するものであり、とりわけ半導体素子や各種電子部品を搭載した多層に積層して成る複合回路基板等に適用される銅配線可能な高周波用の低温焼成磁器組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、高度情報化時代を迎え、情報伝達はより高速化、高周波化が進み、搭載される半導体素子もより高速化、高集積化され、更に実装のより高密度化が要求されるようになり、従来より多用されてきたアルミナ製の各種回路基板では、比誘電率が3GHzで9～9.5とかなり誘電率が大いことから、昨今の高周波用の回路基板等には不相当であると言われている。

【0003】即ち、信号を高速で伝搬させるためには基板材料には、より低い誘電率が要求されており、更に、多層回路基板に種々の電子部品や入出力端子等を接続する工程で該基板に加わる応力から基板自体が破壊したり、欠けを生じたりすることを防止するために、機械的強度がより高いことも要求されている。

【0004】そこで前記要求を満足させるために、例えば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO を主成分とするガラス組成物から成るガラス焼結体が提案されているが、かかる提案のガラス焼結体では誘電率が低いという特性を奏するというものの、機械的強度が低いという問題が残る、完全に前記要求を満足するものではなく、そのために係る問題を解消せんとして種々の研究開発が進められている。

【0005】その結果、低誘電率でかつ高強度を有する組成物として、例えば、熱処理によりムライトとコーディエライトを主たる結晶相として析出するガラス組成物が提案されている(特開平05-298919号公報参照)。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記提案のガラス組成物から成る多層回路基板は、とりわけ高周波用の回路基板として要求される誘電率や誘電正接、及び機械的強度等の諸特性全てを必ずしも満足するもの

2

ではないという課題があった。

【0007】

【発明の目的】本発明は、前記課題を解消せんとして成されたもので、その目的は、多層回路基板として十分な機械的強度を有し、かつ高周波領域における比誘電率が低く、誘電正接も低いという特性を併せ持ち、金(Au)や銀(Ag)、銅(Cu)を配線導体とした多層化が可能となる800～1000℃という低温での焼成が実現できる高周波用の低温焼成磁器組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記問題点を鋭意検討した結果、ガラスの軟化流動を利用して800～1000℃で焼成することにより、配線導体としてAu、Ag及びCuを用いて多層化、及び微細配線化が可能であること、またコーディエライトと特定のガラスを組み合わせることによって、結晶相としてコーディエライト結晶相と、ガーナイト結晶相を析出させることにより比誘電率を低く、誘電正接も低くすることが可能となり、とりわけスピネル型結晶相であるガーナイト結晶相を析出させることにより、高強度化が可能であることを見いだした。

【0009】即ち、本発明の低温焼成磁器組成物は、少なくとも SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZnO 及び B_2O_3 を含むガラスを80～99.9重量%と、コーディエライトを0.1～20重量%の割合で含有する高周波用の多層回路基板に好適な磁器組成物であって、800～1000℃の低温での焼成によって得られる焼結体が、コーディエライト結晶相と、ガーナイト結晶相と、ガラス相とを含むことを特徴とするものである。

【0010】

【作用】本発明の低温焼成磁器組成物によれば、フィラー成分としてコーディエライトを含むことから、低い誘電率と低い誘電正接を示すコーディエライト結晶相とガーナイト結晶相を析出させるとともに、ガラス相より低い誘電率と小さな誘電正接を示すコーディエライト結晶相を析出させることにより、誘電率をより低くかつ誘電正接もより低くすることが可能となる。

【0011】また、 SiO_2 - Al_2O_3 - MgO - ZnO - B_2O_3 系ガラスとともにフィラー成分としてコーディエライトを配合し、このガラス成分よりスピネル型結晶相を析出させることにより、得られた焼結体の抗折強度は高くなる。

【0012】更に、本発明の低温焼成磁器組成物は、800～1000℃の低温でAu、AgあるいはCuの内部配線層と同時に焼成することができることから、これらの配線導体を具備する多層回路基板や半導体素子収納用パッケージの微細配線化が容易に達成できる。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の低温焼成磁器組成物につ

いて以下詳細に述べる。

【0014】本発明の低温焼成磁器組成物によれば、少なくとも SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZnO 付に B_2O_3 を含むガラス量が80重量%より少ないか、言い換えればコーディエライトの量が20重量%より多いと、800～1000℃の温度では磁器は十分に緻密化することができない。

【0015】逆に、前記ガラス量が99.9重量%より多いか、言い換えればZnの酸化物換算による量が0.1重量%より少ないと誘電率が5より高く、また誘電正接が 1.2×10^{-4} より大となる。

【0016】従って、前記ガラスの含有量は80～99.9重量%に特定され、より望ましくは85～99重量%の範囲となる。

【0017】かかる磁器組成物は、 N_2 あるいはAr等の非酸化性雰囲気中、800～1000℃の温度で焼成することができ、図1に得られた焼結体の組織の概略図を示す。

【0018】図1に示すように、本発明の低温焼成磁器組成物は、コーディエライト結晶相1と、ガーナイト結晶相2と、ガラス相3とから構成されており、コーディエライト結晶相1は焼結体中における主結晶として存在する。

【0019】このように本発明によれば、焼結体中にコーディエライト結晶相を存在させ、同時にガーナイト結晶相を存在させたりすることにより、低い比誘電率と低い誘電正接を得ることができる。

【0020】また、焼成温度を調整することにより、焼結体中にスピネル型結晶相（ガーナイト相）を析出させることも可能である。

【0021】前記これらの結晶相は、各結晶相のネットワークを補強する形態で存在するため、機械的強度の高い焼結体を得ることができる。

【0022】次に、本発明の低温焼成磁器組成物を製造する具体的な方法としては、出発原料として、 SiO_2 - Al_2O_3 - MgO - ZnO - B_2O_3 系ガラスを80～99.9重量%、特に望ましくは85～99重量%と、フィラー成分としてコーディエライトを0.1～20重量%、特にコーディエライトを全量中1～15重量%の割合になるように混合する。

【0023】このフィラー成分であるコーディエライトが核となり、ガラス成分のコーディエライト結晶相への結晶化を促進するが、ガラスを結晶化しコーディエライト結晶相を均一に析出させることが肝要であり、係る観*

結晶性ガラスA： SiO_2 44重量% - Al_2O_3 29重量%
- MgO 11重量%
- ZnO 7重量%
- B_2O_3 9重量%

結晶性ガラスB： SiO_2 50重量% - Al_2O_3 25重量%
- MgO 9重量%

*点からは前記コーディエライトの粉末は、 $1.5 \mu\text{m}$ 以下、特に $1.0 \mu\text{m}$ 以下の微粉末であることが望ましい。

【0024】更に、出発原料として、 SiO_2 - Al_2O_3 - MgO - ZnO - B_2O_3 系ガラスを用いるのは、この系のガラスを用いることによりスピネル型結晶相が析出し、この結晶相はガラスのネットワークを補強する形態で存在し、高強度の焼結体を得ることができるからである。

【0025】また、このような系のガラスを80～99.9重量%の範囲で添加したのは、ガラス量が80重量%より少ない場合には、焼結体の緻密化温度が1000℃より高くなり金、銀、銅の導体を用いることができず、ガラス量が99.9重量%より多いと磁器の抗折強度が低下するためである。

【0026】一方、前記ガラスのより具体的な組成としては SiO_2 が40～45重量%、 Al_2O_3 が25～30重量%、 MgO が8～12重量%、 ZnO が6～9重量%、 B_2O_3 が8～11重量%が望ましい。

【0027】上記のような割合で添加混合した混合粉末に適宜バインダーを添加した後、所定形状に成形し、 N_2 、Ar等の非酸化性雰囲気中において800～1000℃の温度で0.1～5時間焼成する。この時の焼成温度が800℃より低いと、磁器が十分に緻密化せず、1000℃を越えると金、銀、銅の導体を用いることができなくなる。

【0028】また、かかる低温焼成磁器組成物を用いて配線基板を作製する場合には、例えば、上記のようにして調合した混合粉末を公知のテープ成形法、例えばドクターブレード法、圧延法等に従い、絶縁層形成用のグリーンシートを成形した後、そのシートの表面に配線層用のメタライズとして、Au、AgやCuの粉末、特にCu粉末を含む金属ペーストを用いて、シート表面に配線パターンをスクリーン印刷、グラビア印刷、オフセット印刷等の手段により形成し、場合によってはシートにスルーホールを形成してホール内に上記ペーストを充填する。その後、複数のシートを積層圧着した後、上述した条件で焼成することにより、配線層と絶縁層とを同時に焼成することができる。

【0029】

【実施例】以下、本発明の低温焼成磁器組成物について具体的に詳述する。まず、 SiO_2 - Al_2O_3 - MgO - ZnO - B_2O_3 系結晶性ガラスとして、

の2種のガラスと、平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下のコーディエライトを表1の組成に従って混合した。

【0030】そして、この混合物に有機バインダー、可塑剤、トルエンを添加し、ドクターブレード法により厚さ $300\mu\text{m}$ のグリーンシートを作製した。その後、このグリーンシートを5枚積層し、 50°C の温度で $100\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力を加えて熱圧着した。得られた積層体を水蒸気含有／窒素雰囲気中、 700°C の温度で脱バインダーした後、乾燥窒素中、表1の条件で焼成して焼結体を得た。

【0031】得られた焼結体について誘電率、誘電正接、抗折強度を以下の方法で評価した。

【0032】誘電率、誘電正接は、前記焼結体から直径*

結晶性ガラスC: SiO_2 55.2重量% - Al_2O_3 12重量%

- B_2O_3 4.4重量%

- BaO 20重量%

- ZnO 6.7重量%

- Na_2O 1.6重量%

- ZrO_2 0.1重量%

結晶性ガラスD: SiO_2 60.7重量% - Al_2O_3 9.3重量%

- B_2O_3 5重量%

- SrO 15.4重量%

- ZnO 8.6重量%

- K_2O 1重量%

※【0036】

【表1】

の2種のガラスを用いて、フィラーとして平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ のコーディエライトを用いて同様に評価した。

※

試料 番号	組 成 (重量%)				焼成条件		誘 電 正 接 ×10 ⁻⁴	強 度 kg/mm ²	結晶相 注1)		
	ガラス 種類	フィラー 注1)			温 度 (°C)	時間 (hr)					
	種類	量	C	F	SiO ₂	(°C)	(hr)	率			
* 1	A	70	30	—	—	1400	3	5.1	31	19	C, G
2	"	80	20	—	—	975	1	4.4	11	25	"
3	"	85	15	—	—	950	"	4.5	10	28	"
4	"	90	10	—	—	900	"	4.6	9.0	25	"
5	"	95	5	—	—	950	"	4.7	"	"	"
6	"	99	1	—	—	"	"	4.8	8.0	26	"
7	"	99.5	0.5	—	—	900	"	4.9	7.5	"	"
* 8	"	99.95	0.05	—	—	875	"	5.6	16	19	"
9	B	85	15	—	—	975	"	4.4	11	26	"
10	"	90	10	—	—	950	"	4.5	10	25	"
11	"	95	5	—	—	900	"	"	9.0	"	"
12	"	99	1	—	—	"	"	4.6	8.5	"	"
13	"	99.5	0.5	—	—	875	"	"	8.0	26	"
* 14	C	85	15	—	—	1000	"	5.6	15	19	B, G, C
* 15	"	90	10	—	—	"	"	6.2	16	18	"
* 16	"	95	5	—	—	"	2	6.3	17	17	"
* 17	D	85	15	—	—	950	3	6.1	16	20	S, G, C
* 18	"	90	10	—	—	1000	1	6.0	15	19	"
* 19	"	95	5	—	—	"	"	6.2	17	"	"
* 20	A	90	—	10	—	950	"	5.9	14	22	F, S, C, G
* 21	"	"	—	—	10	975	"	4.8	35	21	G, C, Mu

*印を付した試料番号は本発明の請求範囲外のものである。

注1) C : コーディエライト F : フィッラー S : $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
G : ガーナイト B : $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ Mu : ムネライト

【0037】表1の結果から明らかなように、結晶相と★50★してコーディエライト結晶相とガーナイト結晶相が析出

した本発明は、いずれも誘電率が5未満、誘電正接が 1×10^{-4} 以下、強度が 25 kg/mm^2 以上と高い値を示し、これらの中でも焼成温度が $850 \sim 900^\circ\text{C}$ のものは、誘電率が5.4以下、誘電正接は 9×10^{-4} 以下とより誘電特性に優れている。

【0038】これに対して、ガラス量が80重量%未満である試料番号1では、焼成温度を 1400°C まで高めないと緻密化することができず、誘電正接も 31×10^{-4} と高く、ガラス量が99.9重量%を越えると十分な強度を確保できない。

【0039】また、比較例として、フォスフェライトをフィラーに用いた試料番号20は誘電率が5.9と大で、同じく SiO_2 を用いた試料番号21では、誘電正接が 35×10^{-4} とかなり高くなった。

【0040】また、結晶化ガラスCおよびDを用いた比較例の試料番号14～19では、 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ や $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ が生成し、これらは誘電率が7～8と高いため、磁器全体の誘電率が5.6以上と高くなり、誘電正接も 15×10^{-4} 以上と大きくなってい

る。

【0041】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の低温焼成磁器組成物は、誘電率が低く誘電正接が小さいので、マイクロ波用回路素子等において最適で小型化も可能であり、更に、基板材料の高強度化により入出力端子部に施すリードの接合や、実装における基板の信頼性を向上できる上、 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ の低温度で焼成可能なため、Au、Ag、Cu等による配線を同時焼成により形成することができ、各種高周波用の多層配線基板や半導体素子収納用パッケージ用の基板として適用することができる。

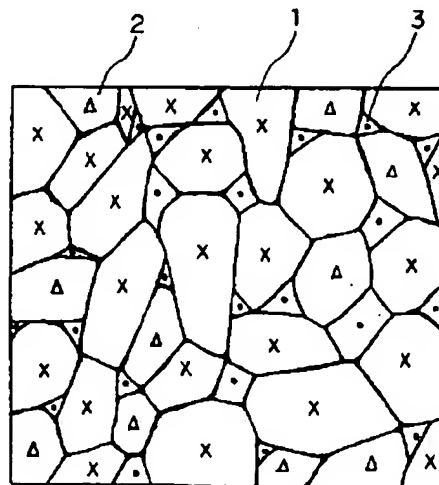
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の低温焼成磁器組成物の組織の概略図である。

【符号の説明】

- | | |
|---|-------------|
| 1 | コーディエライト結晶相 |
| 2 | ガーナイト結晶相 |
| 3 | ガラス相 |

【図1】



- | | |
|---|-------------|
| X | コーディエライト結晶相 |
| Δ | ガーナイト結晶相 |
| • | ガラス相 |